



TITLE:

# 液晶の欠陥がつくる3次元格子系の 粘弾性挙動(ソフトマターの物理学 2004-変形と流動-,研究会報告)

AUTHOR(S):

山本, 潤; 西山, 伊佐; 井上, 嘉; 横山, 浩

---

CITATION:

山本, 潤 ...[et al]. 液晶の欠陥がつくる3次元格子系の粘弾性挙動(ソフトマターの物理学2004-変形と流動-,研究会報告). 物性研究 2004, 83(3): 353-354

ISSUE DATE:

2004-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110115>

RIGHT:

## 液晶の欠陥がつくる3次元格子系の粘弾性挙動

JST・ERATO 横山液晶微界面プロジェクト<sup>1</sup>、電総研<sup>2</sup> 山本 潤・西山伊佐<sup>1</sup>・井上 嘉<sup>1</sup>・横山 浩<sup>1,2</sup>

## Visco-elastic behaviors of 3-D Defect Lattice in the Chiral Liquid Crystal Systems

Jun Yamamoto<sup>1</sup>, Isa Nishiyama<sup>1</sup>, Miyoshi Inoue<sup>1</sup> and Hiroshi Yokoyama<sup>1,2</sup><sup>1</sup>ERATO Yokoyama Nano-structured Liquid Crystal Project, JST, 5-9-9 Tokodai, Tsukuba<sup>2</sup>Nanotechnology Research Institute, AIST, 1-1-4 Umezono, Tsukuba

我々は、液晶分子2つを化学的に結合したツイ分子を、同種のモノマー分子のつくるスメクティック相に混合することで、液晶分子間の揺らぎを制御・凍結することができると考えた。この結果、分子の熱揺らぎを起源とする排除体積相互作用が弱められ、層状構造が著しくソフトになるはずである。事実、混合系では、スメクティック秩序の弱体化に伴い、カイラル相互作用の効果に強く影響された、多くのカイラルスメクティック変調相が現れることがわかった。TGB 相の出現に理解されるように、これらの相はいずれも、空間的に同居できない層状構造とカイラルヘリックスとのフラストレーションを起源とした変調相である。これら変調相のうち、4 つの相は、スメクティックブルー(SmBP)相と呼ばれる液晶相群である。うち、本研究により発見された SmBP<sub>Iso</sub> 相は、スメクティックの層状構造が多層のまま、可視光の波長程度でランダムな共連結状の歪みを作った、多層スポンジ相であることがわかった。同様の多層スポンジ構造は、最近バナナ型液晶の B4 相でもほぼ同時に見出された。我々はさらに、光学的な結晶性を有する SmBP<sub>X2</sub> 相と SmBP<sub>Iso</sub> 相の間に熱力学的な相転移が存在することを見つけ、この相転移が、多層共連結構造の空間配置に関わる、熱力学的な秩序—無秩序転移(多層キュービク—多層スポンジ転移)であることを新たに発見した。また、SmBP<sub>Iso</sub> 相の多層スポンジ構造は、大きな巨視的旋光能を持つことから、コレステリックブルー相のように、同時に分子配向のねじれも 3 次元空間にランダムに分布していると結論できる。

さて SmBP<sub>Iso</sub> 相は、様々な興味深い物性をしめす。ここでは粘弾性について後に詳述するので、それ以外の特徴をまずまとめる。(1)光学的に等方性であるにも関わらず、直交ニコル下で、温度・濃度・光学純度に依存した特徴的な色を可視光波長で呈色する。結晶軸が欠落して等方性であるにも関わらず、このような光学活性があることと、らせんピッチが可視光帯に存在することは、基礎物理・応用の両面において、特筆すべき特徴である。また、SmBP<sub>X2</sub> と SmBP<sub>Iso</sub> の間に熱力学的に可逆な相転移が現れることから、この等方性は内部構造が平衡状態で自発的に獲得する性質であることでもあることも強調したい。(2) X線など微視的なスケールの測定からは、散漫な層状構造の存在が確認でき、分子スケールの基本構造がスメクティック秩序であるとわかる。(3)凍結切断・レプリカ法による TEM 観察から、SmBP<sub>Iso</sub> 相では、多層の層が単位となった共連結(多層スポンジ)構造が確認され、その特徴的長さが可視光の波長程度となっていることがわかった。

図1に示した相図には、液体(Iso)相とスメクティック A(SA)相との間に、光学的に異方性を示し、偏光顕微鏡により同定できる TGB 相、カイラルラインネマティック (NL\*)相の 2 つの相に加え、光学的に等方性の 2 つの相 (SmBP<sub>Iso</sub>, SmBP<sub>X3</sub>)と、光学的に結晶性を有する 2 つの相 (SmBP<sub>X1</sub>, SmBP<sub>X2</sub>)の 6 つの変調相が現れる。特に重要なのは、新しく発見された SmBP<sub>Iso</sub> 相は、モノマー濃度 25%-35%の微小な領域のみで見られることと、ツイ分子の光学活性を反転させた場合に、SmBP<sub>X2</sub> と SmBP<sub>Iso</sub> の間に熱力学的に可逆な相転移が現れることである。SmBP<sub>Iso</sub> 相が降温・昇温いずれの過程でも可逆に同様の光学的性質をしめすことから、光学的に等方で温度に依存した同じ色を呈色する物性は、多結晶のような相転移

に伴う準安定な内部構造に起因するものではなく、平衡状態で自発的に獲得する性質であることが示される。旋光度・透過度の波長依存性は、コレステリック液晶に類似して、旋光性と透過度の大きな波長依存性が測定される。加えて円偏光解析から、色の起源は、コレステリック相同様、分子軸のねじれが作るらせんであることが証明される。

さて、図2に示した巨視的な粘弾性は、各変調相の内部構造を反映して、各相で特徴的な挙動を示す。 $\text{SmBP}_{X3}$ 相では、低周波に粘弾性緩和が存在し、高分子溶液のように周波数に依存する実部が現れる。また、 $\text{SmBP}_{\text{Iso}}$ 、 $\text{SmBP}_{X1}$ 、 $\text{SmBP}_{X2}$ 相のいずれも相でも、低周波でも有限の弾性率が存在し、値も各相間で大きな変化を見せないことが特徴である。 $\text{SmBP}$ 相での弾性率の値は、低温側のSA相の層圧縮弾性率(B)と相関を有し、絶対値はそれと比べて1-2桁小さいが、ゲルと似た値を示す。また、ランダムな多層スポンジ構造を持つ特異な $\text{SmBP}_{\text{Iso}}$ 相が現れる濃度領域(モノマー濃度25-35%)では、低温側のスメクティックA相のBと層の曲げ弾性率( $K_1$ )が、著しく小さくなることがわかり(図3)、スメクティック層のソフトニングと、多層スポンジ構造の成因に関係があることを確認できた。またこのことは同時に、我々がモデルしたツイ分子混合による、分子レベルの揺らぎの凍結効果が有効に作用していることも如実に証明している。リオトロピック液晶によく見られる単層膜のスポンジ相は、一般に低ずり速度ではニュートン流体としての挙動を示し、共連結構造が秩序化したキュービク相では、一転して大きな弾性が現れる。これとは対照的に、多層膜の場合は共連結構造の秩序-無秩序転移に対して巨視的な粘弾性は鈍感である。この理由は、共連結構造の空間周期が、単層膜ではスメクティック秩序そのものであるのに対して、多層膜では可視光の波長スケールという大きな差があるためである。すなわち、多層膜では、弾性応力を支える起源は3次元空間にねじれて分布した多層膜の集合体にあるゲル状の弾性であり、その集合体が大きなスケールで秩序化しても大きな変化が生じないと考えれば納得できる。

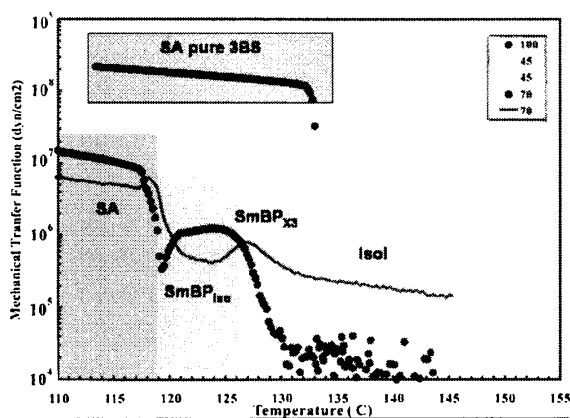


図2 モノマー70%試料の低周波粘弾性の実部(赤丸印)と虚部(赤実線)の温度依存性。 $\text{SmBP}_{\text{Iso}}$ 相ではSA相の約1/10の弾性が測定される。

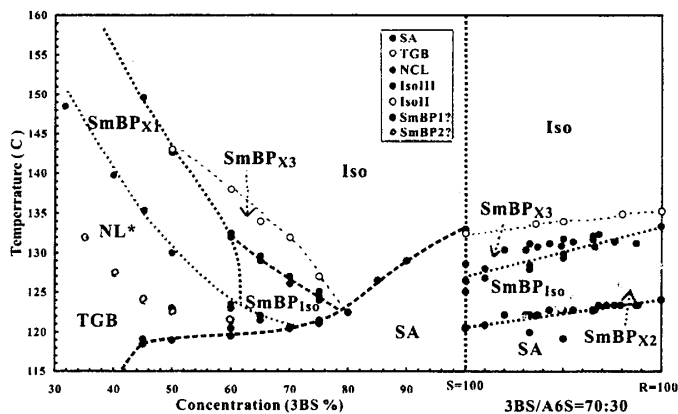


図1 ツイン・モノマー混合系の相図：図中点線から右側の領域はモノマーの濃度を70%に固定して、ツインの光学純度をS体100%からR体100%まで変化させた相図

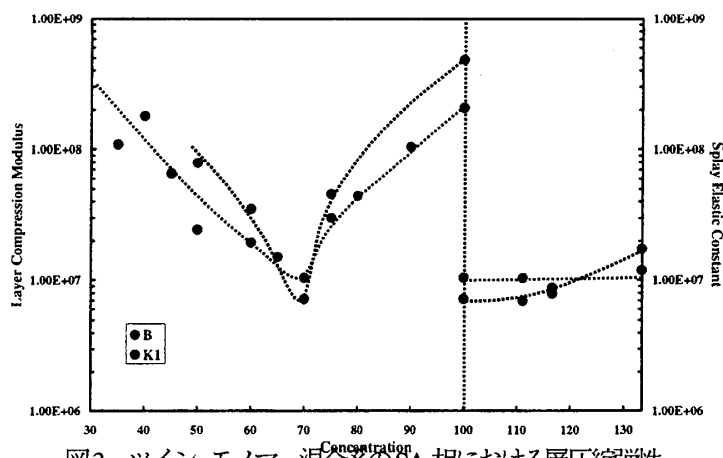


図3 ツイン・モノマー混合系のSA相における層圧縮弾性率B(赤実線)と曲げ弾性 $K_1$ (青破線)の濃度依存性。モノマー濃度70%付近で極小を取る。